

LAMINATE

Publication number: JP3065341 (A)

Publication date: 1991-03-20

Inventor(s): TOKITA TAKU; INAGAKI HAJIME

Applicant(s): MITSUI PETROCHEMICAL IND

Classification:

- international: C08J7/04; B32B7/04; B32B27/38; C04B41/71; C08G59/40; C08G59/68; C08J7/00; B32B7/04; B32B27/38; C04B41/60; C08G59/00; (IPC1-7): B32B7/04; B32B27/38; C04B41/71; C08G59/40; C08G59/68; C08J7/04

- European:

Application number: JP19890202592 19890804

Priority number(s): JP19890202592 19890804

Abstract of JP 3065341 (A)

PURPOSE: To raise the adhesion between epoxy resin and a base layer by being a state in which a composition contained with epoxy resin, sulfonium salt, and cyclopentadienyl iron compound, acrylate, methacrylate and oligomer and organic peroxide is used as a primer layer. **CONSTITUTION:** It comprises a base layer, a primer layer provided on the base layer, and epoxy resin layer provided on the primer layer wherein a composition contained with epoxy resin, sulfonium salt, and cyclopentadienyl iron compound, acrylate, methacrylate and oligomer and organic peroxide is used as the primer layer. As the epoxy layer contained in the primer layer, glycidyl ether epoxy resin of polyphenol compound, glycidyl ether epoxy resin, glycidyl ether epoxy resin of polyatomic alcohol and the like are used. Whereby a laminate can be obtained which is formed with a primer having excellent adhesion between the epoxy resin layer and base layer.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-65341

⑤Int.Cl.⁵

B 32 B 27/38
7/04
C 04 B 41/71
C 08 G 59/40
59/68
C 08 J 7/04

識別記号

NKF
NKM
E

厅内整理番号
7016-4F
6804-4F
6359-4G
8416-4J
8416-4J
7446-4F

④公開 平成3年(1991)3月20日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

④発明の名称 積層体

②特 願 平1-202592

②出 願 平1(1989)8月4日

②発明者 時田 卓 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
②発明者 稲垣 始 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
⑦出願人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
会社
④代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

明細書

積層体。

1. 発明の名称

積層体

2. 特許請求の範囲

1) 基層と、該基層上に設けられたプライマー層と、該プライマー層上に設けられたエポキシ樹脂層とからなる積層体において、前記プライマー層として、下記成分 (A) ~ (D) を含有する組成物が用いられていることを特徴とする積層体：

- (A) エポキシ樹脂
- (B) スルホニウム塩およびシクロベンタジエニル鉄化合物よりなる群から選ばれる化合物
- (C) アクリレート、メタアクリレートおよびそれらのオリゴマーよりなる群から選ばれる化合物 および
- (D) 有機過酸化物。

2) 前記基層が、コンクリート、金属、プラスチックまたはガラスである請求項第1項に記載の

3) 前記エポキシ樹脂層は、カルボキシル基、酸無水物基およびこれらのエステルよりなる群から選ばれる基を有する液状変性ポリオレフィン (i) とエポキシ樹脂 (ii) と硬化剤 (iii) とを含有するエポキシ樹脂組成物からなっていることを特徴とする請求項第1項または第2項に記載の積層体。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は積層体に関し、さらに詳しくは、基層と、該基層上に設けられたエポキシ樹脂を主成分とする組成物からなるプライマー層と、さらにこのプライマー層上に設けられたエポキシ樹脂層とからなり、優れた各層間の接着性を有する積層体に関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

エポキシ樹脂は、一般に、接着性、可撓性、耐衝撃性、耐水性、耐薬品性、防錆性、耐薬品性などの特性に優れている。このようなエポキシ樹脂の優れた特性を活かして、エポキシ樹脂は、電気

機器材料、塗料、接着剤、土木建築材料、複合材料などの用途に広く用いられている。

しかしながら、このように優れた特性を有するエポキシ樹脂層と基材とを積層しようとすると、基材の材質等によっては、基材とのエポキシ樹脂層との接着力が必ずしも十分でないという問題点があった。

このような問題点を解決するため、基層上にプライマー層を設け、このプライマー層上に上記したエポキシ樹脂層を設けることによって、エポキシ樹脂層と基層との接着性を高める方法が考えられる。

このようなプライマー層には、一般に次のような特性が求められる。

- (イ) 基層およびエポキシ樹脂層の両者に対し、強固な接着力を有すること。
- (ロ) 基層およびエポキシ樹脂層の両者に対し、化学的に悪影響を与える成分などを含まないこと。
- (ハ) 比較的短時間で基層上にプライマー層を設けることができ、作業の迅速化が図れること。

けられたエポキシ樹脂層とからなり、前記プライマー層として、

- (A) エポキシ樹脂、
- (B) スルホニウム塩およびシクロペンタジエニル鉄化合物よりなる群から選ばれる化合物、
- (C) アクリレート、メタアクリレートおよびそれらのオリゴマーよりなる群から選ばれる化合物、

および

- (D) 有機過酸化物、

を含有する組成物が用いられていることを特徴としている。

本発明では、積層体は上記のような特定の成分からなる硬化初期接着性、速硬化性、耐水性、耐湿接着性などに優れたプライマー層を有しているので、エポキシ樹脂層と基層とは優れた接着性を有している。

発明の具体的説明

以下、本発明に係る積層体について具体的に説

(二) プライマー層がエポキシ樹脂層と同様に、耐湿接着性などにも優れていること。

そこで、本発明者らは、上記観点に着目しつつ、鋭意検討を行なったところ、基層とエポキシ樹脂層との双方に対する接着性に優れ、しかも、上記したエポキシ樹脂の有する優れた諸特性を十分に發揮させ得るような特定のプライマー層を基層とエポキシ樹脂層との間に設けることにより、上記したような問題点を解決し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、エポキシ樹脂層と基層との間に優れた接着性を付与でき、しかも硬化初期接着性、速硬化性、耐水性、耐湿接着性などに優れているようなプライマー層を有する積層体を提供することを目的とする。

発明の概要

本発明に係る積層体は、基層と、該基層上に設けられたプライマー層と、該プライマー層上に設

明する。

本発明に係る積層体は、基層と、該基層上に設けられたプライマー層と、該プライマー層上に設けられたエポキシ樹脂層とからなり、前記プライマー層として、

- (A) エポキシ樹脂、
- (B) スルホニウム塩およびシクロペンタジエニル鉄化合物よりなる群から選ばれる化合物、
- (C) アクリレート、メタアクリレートおよびそれらのオリゴマーよりなる群から選ばれる化合物、

および

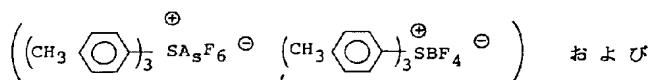
- (D) 有機過酸化物、

からなる組成物が用いられているが、以下にまずプライマー層について説明する。

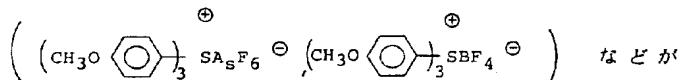
プライマー層に含有されるエポキシ樹脂(A)としては、たとえば1分子中に2個以上のエポキシ基を含有する化合物が好ましく、たとえば脂肪族あるいは脂環式のエポキシ化合物が特に好まし

٦١

このようなエポキシ樹脂（A）としては、具体的には、ビスフェノールA、ビスフェノールF、1,1,2,2-テトラキス(4'-ヒドロキシフェニル)エタンなどのポリフェノール類化合物のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂；カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、フロログルシンなどの多価フェノール類のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂；エチレングリコール、ブタンジオール、グリセロール、エリスリトール、ポリオキシアルキレングリコールなどの多価アルコール類のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂；ノボラック型エポキシ樹脂；ビニルシクロヘキセンジオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロベンタジエンジオキシドなどの環状脂肪族系エポキシ樹脂；フタル酸、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸などのポリカルボン酸のエステル縮合物のポリグリシジルエステル系エポキシ樹脂；ポリグリシジルアミン系エポキシ樹脂などが用いられる。これらのエポキシ樹脂のうちでは、ポリフェノール類化合物のグリ



トリ-(4-メトキシフェニル)スルホニウム塩



用いられる。

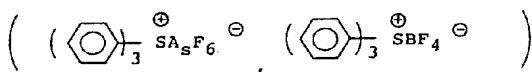
またシクロペンタジエニル鉄化合物としては、分子中に2個のシクロペンタジエニル基を含有する化合物、または分子中に1個のシクロペンタジエニル基およびフェニルもしくはイソプロビルフェニルのような1個の芳香族基を含有する化合物が用いられる。これらのうち、後者の化合物がより好ましく、さらにシクロペンタジエニル基とイソプロビルフェニル基とを有する下記に示すようなシクロペンタジエニル鉄化合物が特に好ましい。

シジルエーテル系エポキシ樹脂またはノボラック型エポキシ樹脂が好ましく、またビスフェノールAまたはビスフェノールFのグリシジルエーテル系エポキシ樹脂がさらに好ましく、なかでもビスフェノールAのグリシジルエーテル系エポキシ樹脂が特に好ましい。

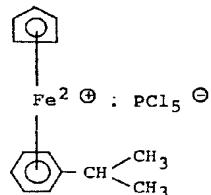
またプライマー層には、スルホニウム塩またはシクロペンタジエニル鉄化合物（B）が含有される。

このようなスルホニウム塩としては、トリアリールスルホニウム塩が好ましく、トリフェニルスルホニウム塩が特に好ましい。このスルホニウム塩のアニオンとしては、たとえば AsF_6^- あるいは BF_4^- 等が好ましい。

このようなスルホニウム塩としては、具体的には、トリフェニルスルホニウム塩



トリ-(4-メチルフェニル)スルホニウム塩



このようなスルホニウム塩およびシクロペンタジエニル鉄化合物は、それぞれ単独で使用することもできるが、また両者を併用することもできる。

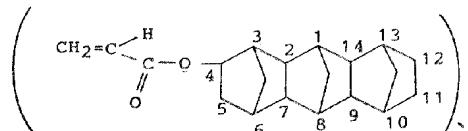
プライマー層に含有される (C) 成分は、アクリート、メタアクリレートおよびそれらのオリゴマーよりなる群から選ばれる。

このようなアクリレートおよびメタアクリレートとしては、ヒドロキシ化合物またはジ以上のポリヒドロキシ化合物と、アクリル酸またはメタアクリル酸とのエステルが用いられる。このようなエステルとしては、たとえば、炭素数1～20の1価の脂肪族アルコール、炭素数1～30の脂環式アルコール、炭素数1～20の2価の脂肪族アルコール、炭素数1～20の2価の脂環式アルコール、炭素数1～2の3価の脂肪族アルコール、

水酸基末端のポリエステル等のヒドロキシ化合物と、アクリル酸またはメタアクリル酸とのエステルが挙げられる。

このようなエステルとしては、具体的には、以下のようないかれる。

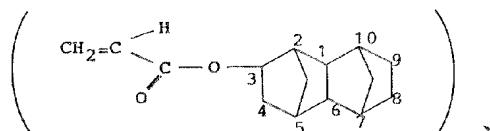
メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタアクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタアクリレート；シクロヘキシルアクリレート、ノルボニルアクリレート、ジシクロベンタニルアクリレート、ジシクロベンテニルアクリレート、イソボロニルアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート、下記に示すヘキサシクロ [6,6,1,1 3,6,1 10,13,0 2,7,0 9,14] ヘプタデシル-4-アクリレート、



12-メチルヘキサシクロ [6,6,1,1 3,6,1 10,13,0 2,7,0 9,14] ヘプタデシル-4-アクリレート、

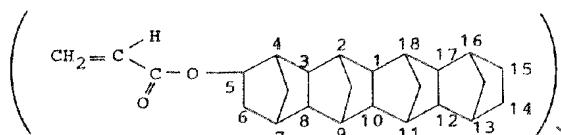
11,12-ジメチルテトラシクロ [4,4,0,1 2,5,1 7,10] ドデシル-3-アクリレート、

下記に示すテトラシクロ [4,4,0,1 2,5,1 7,10] ドデシル-3-アクリレート



9-置換テトラシクロ [4,4,0,1 2,5,1 7,10] ドデシル-3-アクリレート（式中9位の置換基はメチル、エチル、プロピル、イソブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ステアリル、プロモまたはフルオロである）、8-置換テトラシクロ [4,4,0,1 2,5,1 7,10] ドデシル-3-アクリレート（式中8位の置換基はメチル、エチル、プロピル、イソブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ステアリル、プロモまたはフルオロである）、8,9-ジ置換テトラシクロ [4,4,0,1 2,5,1 7,10] ドデシル-3-アクリレート（式中8位、9位の置換基はメチル、エチル、プロピル、イソブチル、ヘキシル、シク

ロヘキシル、ステアリル、プロモまたはフルオロである）、ヘキサシクロ [6,6,1,1 3,6,1 10,13,0 2,7,0 9,14] ヘプタデシル-4-アクリレート、12-エチルヘキサシクロ [6,6,1,1 3,6,1 10,13,0 2,7,0 9,14] ヘプタデシル-4-アクリレート、11-エチルヘキサシクロ [6,6,1,1 3,6,1 10,13,0 2,7,0 9,14] ヘプタデシル-4-アクリレート、下記に示すオクタシクロ [8,8,1 2,9,1 4,7,1 11,18,1 13,16,0,0 3,8,0 12,17] ドコシル-5-アクリレート



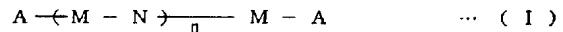
15-メチルオクタシクロ [8,8,1 2,9,1 4,7,1 11,18,1 13,16,0,0 3,8,0 12,17] ドコシル-5-アクリレート、2,7-ジメチルテトラシクロ [4,4,0,1 2,5,1 7,10] ドデシル-3-アクリレート、2,10-ジメチルテトラシクロ [4,4,0,1 2,5,1 7,10] ドデシル-3-アクリレート、

ロヘキシル、ステアリル、プロモまたはフルオロである）、ヘキサシクロ [6,6,1,1 3,6,1 10,13,0 2,7,0 9,14] ヘプタデシル-4-メタクリレート、

12-メチルヘキサシクロ [6,6,1,1 3,6,1 10,13,0 2,7,0 9,14] ヘプタデシル-4-メタクリレート、11-メチルヘキサシクロ [6,6,1,1 3,6,1 10,13,0 2,7,0 9,14] ヘプタデシル-4-メタクリレート、12-エチルヘキサシクロ [6,6,1,1 3,6,1 10,13,0 2,7,0 9,14] ヘプタデシル-4-メタクリレート、11-エチルヘキサシクロ [6,6,1,1 3,6,1 10,13,0 2,7,0 9,14] ヘプタデシル-4-メタクリレート、オクタシクロ [8,8,1 2,9,1 4,7,1 11,18,1 13,16,0,0 3,8,0 12,17] ドコシル-5-メタクリレート、15-メチルオクタシクロ [8,8,1 2,9,1 4,7,1 11,18,1 13,16,0,0 3,8,0 12,17] ドコシル-5-メタクリレート、2,7-ジメチルテトラシクロ [4,4,0,1 2,5,1 7,10] ドデシル-3-メタクリレート、2,10-ジメチルテトラシクロ [4,4,0,1 2,5,1 7,10]

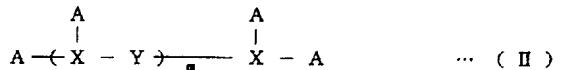
ドデシル-3-メタクリレート、
11,12-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]ドデシル-3-メタクリレート、
テトラシクロ[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]ドデシル-3-メタクリレート、
9-置換テトラシクロ[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]ドデシル-3-アクリレート(式中9位の置換基は、メチル、エチル、プロピル、イソブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ステアリル、プロモまたはフルオロである)、
8-置換テトラシクロ[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]ドデシル-3-メタクリレート(式中8位の置換基は、メチル、エチル、プロピル、イソブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ステアリル、プロモまたはフルオロである)、8,9-ジ置換テトラシクロ[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]ドデシル-3-メタクリレート(式中8位、9位の置換基は、メチル、エチル、プロピル、イソブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ステアリル、プロモまたはフルオロである)、

下記式(I)



(式中、Aはアクリル酸残基であり、Mは二価の脂肪族または脂環式アルコール残基であり、Nは二塩基酸の残基であり、そしてnは正の数である)で表わされる両末端をアクリル酸で封鎖したポリエステル、

下記式(II)



(式中、Aの定義は上記に同じであり、Xは三価以上の多価の脂肪族または脂環族のアルコール残基であり、Nは二価以上の多塩基酸であり、そしてmは正の数である)で表わされる両末端および鎖中の水酸基をアクリル酸で封鎖したポリエステル。

これらのアクリレートまたはメタアクリレートのうちの一部の化合物は、特開昭61-136529号公報に開示されている。

またこれらのアクリレートまたはメタアクリレートはさらに、それ自体公知の方法に従って予

備重合して製造されたオリゴマーとして用いることもできる。

上記のような成分(C)のうち、プライマー層に含有される(C)成分としては、アクリル酸またはメタアクリル酸のアルキルエステル、上記式(I)の化合物および上記式(II)で示される化合物の混合物が好ましい。また(C)成分としては、前述したアクリレートおよびメタクリレートのアルキルエステル部位に、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基を有するモノマーあるいはこれらのオリゴマーを付加して得られる化合物が好ましい。さらに、メタクリロキシエチルホスフェート、ビスマタクリロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-(メタ)アクリロイロキシエチルホスフェートのようなリン酸塩含有(メタ)アクリレートを付加することもプライマー層とエポキシ樹脂層あるいは基層との密着性を高める上で好ましい。

プライマー層に含有される有機過酸化物(D)としては、具体的には、ベンゾイルペルオキシド、

ジクロルベンゾイルペルオキシド、クメンハイドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ペルオキシドベンゾエート)ヘキシン-3、1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシソプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルフェニルアセテート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペル-sec-オクトエート、tert-ブチルペルビバレート、クミルペルビバレート、tert-ブチルペルジエチルアセテートなどが用いられる。

これらのうちでは、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシソ

プロピル)ベンゼンなどのジアルキルペルオキシドが好ましい。

本発明でプライマー層として用いられる組成物では、(B)成分は(A)成分100重量部に対して0.5~5重量部好ましくは1~4重量部の量で用いられ、(C)成分は(A)成分100重量部に対して5~35重量部好ましくは10~25重量部の量で用いられ、(D)成分は(A)成分100重量部に対して0.5~7重量部好ましくは1~5重量部の量で用いられる。

本発明に係る積層体において、プライマー層として用いられる組成物は、必ずしも光重合開始助剤を含む必要はないが、プライマー層を硬化させる際に紫外線などの比較的低エネルギーの活性エネルギー光線を用いる場合には、組成物は光重合開始助剤を含むことが好ましい。このような光重合開始助剤としては、紫外線などが照射されると分解してラジカルを発生する分解型化合物あるいは水素を引き抜かれてラジカルを発生する水素引き抜き型化合物などの公知の種々の光重合開始助剤を含むことが好ましい。

p-ニトロアニリン、1,3,5-トリニトロベンゼン、p-ニトロジフェニルなどのニトロ化合物；n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミノエチルメタクリレート、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミンなどのアミノ化合物；フェノール、p-ニトロフェノール、2,4-ジニトロフェノール、2,4,6-トリニトロフェノールなどのフェノール化合物；ベンズアルデヒド、9-アントラアルデヒド、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ジベンザルアセトン、ベンジル、p,p'-ジアミノベンゾフェノン、p,p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノンなどのケトン類；アントラキノン、1,2-ベンゾアントラキノン、ベンゾキノン、1,2-ナフトキノン、1,4-ナフトキノンなどのキノン類；アントロン、1,9-ベンゾアントロン、6-フェニル-1,9-ベンゾアントロン、3-フェニル-1,9-ベンゾアントロン、2-ケト-3-アザ-1,9-ベンゾアントロン、3-メチル-1,3-ジアザ-1,9-ベンゾアントロンなどのアントロン類などが用いられる。

始助剤を用いることができる。このような光重合開始助剤としては、具体的には、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテルなどのベンゾインまたはそのエーテル；ベンゾフェノン、p-クロルベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物；ベンジル、ベンジルジメチルケタールなどのベンジル系化合物；1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパノン、1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパノン、1-(4-tert-ブチルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパンなどのヒドロキシアルキルフェニルケトン系化合物などが用いられる。

またプライマー層として用いられる組成物には、必要に応じて、増感剤を含有させることができる。

このような増感剤としては、具体的には、アントラセン、ナフタレン、クリセン、フェナントレンなどの炭化水素系化合物；p-ジニトロベンゼン、

またプライマー層として用いられる組成物に、必要に応じて溶媒を加えることもできる。

このように該組成物に溶媒を加えることにより、基層上に該組成物を容易に塗布することができる。該組成物に加える溶媒としては、有機溶媒なら全て用いることができる。このような溶媒は、通常、該組成物中に10~99.5重量%、好ましくは50~90重量%の量で用いられる。

上記組成物には、さらに反応性希釈剤、増粘剤、ダレ防止剤、保存安定剤、可塑剤等通常の接着剤に配合され得る成分を配合することができる。

本発明に係る積層体のエポキシ樹脂層には、従来通常知られているようなエポキシ樹脂組成物を用いることもできるが、下記のようなエポキシ樹脂組成物(Y)が好ましく、さらに好ましくはエポキシ樹脂組成物(Z)が用いられる。

(Y)カルボキシル基、酸無水物基およびこれらのエステルよりなる群から選ばれる基を有する液状変性ポリオレフィン(i)とエポキシ樹脂(ii)と硬化剤(iii)とを含有するエポ

キシ樹脂組成物。

(Z) 上記エポキシ樹脂組成物(Y)において、液状変性ポリオレフィン(i)として、エチレンと炭素原子数が3～20の α -オレフィンから構成されるエチレン系ランダム共重合体に、炭素原子数が3～10の不飽和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルよりなる群から選ばれる不飽和カルボン酸誘導体成分がグラフト共重合したエチレン系ランダム共重合体であって、

- ①該エチレン系ランダム共重合体のエチレン成分为、30～75モル%および α -オレフィン成分为25～70モル%の範囲にあること、
- ②該不飽和カルボン酸誘導体成分のグラフト割合が該エチレン系ランダム共重合体の100重量部に対して、0.2～50重量部の範囲にあること、および
- ③該エチレン系ランダム共重合体の135℃のデカリニ中で測定した極限粘度[η]が、

本発明に係る積層体において、各層の厚さは用いられる基材の種類等によっても異なるが、通常、プライマー層の厚さは1～20 μm であり、エポキシ樹脂層の厚さは10～80 μm である。なお、基層の厚さは特に限定されない。

本発明に係る積層体は次のようにして製造される。たとえば、まず最初に、基層上に刷毛塗り法、スプレー法、浸漬法、バーコート法、ロールコーティング法、スピンドルコーティング法などの方法を用いてプライマー層形成用組成物からなる塗膜を設け、このプライマー層上に、エポキシ樹脂層用組成物を塗布等により接着するか、あるいは、エポキシ樹脂層上に前記と同様の方法を用いてプライマー層用活性エネルギー線硬化型組成物からなる塗膜を設け、このプライマー層上に基層を設ける。次いで、このようにして得られた積層体のエポキシ樹脂層上からプライマー層に向けてエポキシ樹脂層を通して活性エネルギー線を照射するかあるいは積層体を加熱してプライマー層を硬化させることにより本発明に係る積層体は製造される。

0.01～0.3 dl/g の範囲にあり、かつゲルバーミエイションクロマトグラフィーによって測定した分子量分布(M_w/M_n)が4以下であること

によって特徴づけられるエチレン系ランダム共重合体を用いるエポキシ樹脂組成物。

このようなエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて充填剤、顔料、安定剤、硬化促進剤、摺拌剤、流れ調整剤などを配合することができる。

このようなエポキシ樹脂組成物は、たとえば、カルボキシル基、酸無水物基およびこれらのエステルよりなる群から選ばれる基を有する液状変性ポリオレフィン(i)とエポキシ樹脂(ii)とを加熱下に混練して(i)100重量部に対する(ii)の未反応量を1重量部以下とし、その後硬化剤(iii)の硬化温度以下の温度で該硬化剤(iii)を配合することにより製造される。

本発明に係る積層体の基層には、種々の材料を用いることができ、たとえば、コンクリート、金属、プラスチック、ガラスなどが用いられる。

このようにして得られた積層体において、プライマー層は、基層およびエポキシ樹脂層に対する接着性に優れており、このプライマー層を介して基層とエポキシ樹脂層との接着性を強化することができる。

なお、基層が金属の場合には、このプライマー層は金属層の防食性を強化する働きも有する。また、基層が木材の場合には、木材表面の導管の目を埋めて基層に平坦性を与える働きも有する。

発明の効果

本発明に係る積層体は、基層と、該基層上に設けられたプライマー層と、該プライマー層上に設けられたエポキシ樹脂層とからなり、前記プライマー層として、

- (A) エポキシ樹脂、
- (B) スルホニウム塩およびシクロベンタジエニル鉄化合物よりなる群から選ばれる化合物、
- (C) アクリレート、メタアクリレートおよびそれらのオリゴマーよりなる群から選ばれ

る化合物、
および
(D) 有機過酸化物、
を含有する組成物が用いられていることを特徴としている。

本発明では、積層体は上記のような特定の成分からなる硬化初期接着性、速硬化性、耐水性、耐湿接着性などに優れたプライマー層を有しているので、エポキシ樹脂層と基層とは優れた接着性を有している。

[実施例]

以下、本発明の実施例について説明する。実施例中の評価項目は下記方法に従って行なった。

①ゴバン目剥離テスト

JIS K-5400のゴバン目試験に準じてゴバン目を作成した後に、セロハンテープをゴバン目上にはり付けた後、素速やく90度方向に引張って剥離させ、ゴバン目100個の内何個が付着していたかを示す。

オキシド（化薬ヌーリー社製、70%品）3.1重量部を添加した活性エネルギー光線硬化型組成物をトルエンに10重量部溶解したプライマー層用溶液（a）を調製した。

一方、表1に示す基材を表1に示す方法で洗浄した後に、上記溶液（a）を、スプレーガンを用いて乾燥時の膜厚で11μmになるように基材に塗布した。その後、100℃のエア・オープンで、このように溶液（a）の塗布されている基材を5分乾燥させて、活性エネルギー光線硬化型組成物からなる被膜（プライマー層）の形成された基材を得た。得られた被膜付基材に、160mW/cm²の照度で15秒紫外線を照射した。この被膜付基材の被膜（プライマー層）上に、上塗り用エポキシ塗料（エポニックス#10、大日本塗料㈱製、商品名）を40μmの厚さになるように塗布した後、室温で10分間放置した。その後、エア・オープンで20分間焼付けを行なった。得られた塗膜の物性を表1に示す。

比較例1

②剥離強度

塗膜を1cm幅にカッターナイフで基材に刃が届くまで切り、端を剥離させたあと、その剥離した塗膜と基材とを引張り試験器を用いて、50mm/minの速度で180度剥離テストを行ない評価する。

③耐水性

40℃の純水中に試験片を240時間浸漬した後に、ゴバン目剥離テストを行なった。

実施例1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三井石油化学工業㈱製、EPOMIKR-140、商標）を80重量部、およびアクリルモノマーおよびオリゴマー（東亜合成化学工業㈱製、アロニックス、M-5700、M-6100、M-6300、M-8030、商標）を、M-5700、M-6100、M-6300およびM-8030について、それぞれ7重量部、5重量部、3重量部および5重量部配合した配合物100重量部に対し、シクロペンタジエニルイソプロピルフェニル鉄（II）塩（チバ・ガイギー社製）2重量部、アセトラセン、（和光純薬製）0.25重量部、クメンハイドロペル

実施例1においてプライマーを用いない以外は同様にして試験片を作製し、塗膜の物性を測定した。結果を表1に示す。

表 1

	実施例1	比較例1
基材 (銘柄)	ポリプロJ-640*	ポリプロJ-640*
(成形方法)	射出成形	射出成形
(洗浄方法)	ホワイトガソリン拭き	ホワイトガソリン拭き
塗膜物性		
ゴバン目剥離テスト	100/100	31/100
剥離強度(g/cm)	750	170
耐水性ゴバン目テスト	100/100	0/100

* 三井石油化学工業㈱製 商品名

代理人弁理士 鈴木俊一郎